

Грязнов А.О., Ли Е.В., Ищенко А.В., Вохминцев А.С.,  
Вайнштейн И.А., Казин Н.А., Иргашев Р.А.

## АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ СИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ТЕРМОВАКУУМНОГО НАНЕСЕНИЯ

*Аннотация.* На базе контрольно-измерительного оборудования National Instruments, вакуумной камеры с резистивным нагревателем и виртуального прибора «ThermoVac» разработана автоматизированная установка для создания тонких органических пленок методом термовакuumного испарения. Синтезирован слой 5,11-диметил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазола (ИК) толщиной  $200 \pm 50$  нм на подложках из кварцевого стекла, титана и нитрида титана. Показано, что экспериментальные спектры оптического поглощения соответствуют кристаллическим пленкам исследуемого вещества. Измерены вольтамперные характеристики слоистые структуры Ti/ИК/Au и TiN/ИК/Au. Определено, что синтезированный органический слой имеет р-тип проводимости, а подвижность носителей заряда составляет  $4.9 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ .

*Ключевые слова:* DAQ; SMU; LabView; 5,11-диметил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазол; барьер Шоттки; подвижность носителей заряда.

*Abstract.* An automated installation based on National Instruments' control and measurement equipment, vacuum chamber with resistive heater and «ThermoVac» virtual instrument was designed and tested for deposition of thin organic films by vacuum thermal evaporation method. A 5,11-dimethyl-5,11-dihydroindolo[3,2-*b*]carbazole layer with thickness of  $200 \pm 50$  nm was applied on the surface of fused silica glass, titanium and titanium nitride substrates. Current-voltage characteristics of Ti/IC/Au and TiN/IC/Au/Ti films were studied. It was determined that deposited organic layer had p-type conductivity and charge carriers mobility of  $4.9 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ .

*Keywords:* DAQ; SMU; LabView; 5,11-dimethyl-5,11-dihydroindolo[3,2-*b*]carbazole; Schottky barrier; carriers mobility.

### Введение

В последние годы возрос интерес к поиску и исследованию физико-химических свойств новых органических материалов для создания на их основе светодиодов, транзисторов, микросхемных приложений и различных устройств гибкой электроники [1]. Помимо задач синтеза перспективных сред, возникает необходимость в разработке экспериментальных комплексов для нанесения тонких органических покрытий с последующим измерением их электрофизических характеристик. Наиболее широко используются методы центрифугирования, Ленгмюра-Блоджетт и термовакуумного нанесения [2, 3]. В данной работе представлена разработанная установка для создания тонких пленок органических соединений методом термовакuumного нанесения, а также выполнена аттестация синтезированных слоев 5,11-диметил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазола.

## Образцы и методика эксперимента

На Рисунке 1 представлено схематическое изображение разработанной установки термовакuumного нанесения органических покрытий. Видно, что экспериментальный комплекс состоит из трех основных блоков: вакуумной камеры, вакуумного поста и контрольно-измерительного устройства. Вакуумная камера содержит резистивный нагреватель (1) и алюминиевый тигель (2) со встроенной термопарой К-типа (3). Испаряемое вещество (4) помещается в тигель, над которым располагается подложка (5) для нанесения покрытия. Температура испаряемого вещества контролируется в диапазоне от комнатной до 500 °С через силовой драйвер на основе MOSFET транзистора методом широтно-импульсной модуляции (ШИМ). Для автоматизации технологического процесса используется оборудование компании National Instruments (NI): контроллер PXI-8108 и плата сбора данных DAQ PXI-6259, установленные в шасси PXI-1042. Давление остаточных газов в камере до  $10^{-7}$  мБар обеспечивает вакуумный поста HiCube 80 ECO.

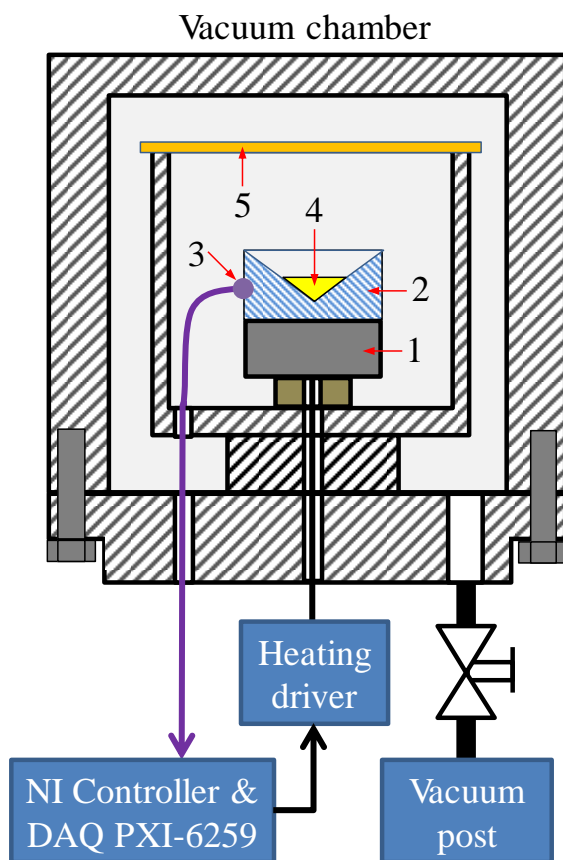


Рисунок 1 – Блок-схема установки термовакuumного нанесения: резистивный нагреватель (1), тигель (2), термопара (3), испаряемое вещество (4), подложка (5)

Для автоматизированного управления установкой в среде графического программирования LabView был разработан оригинальный виртуальный

прибор (ВП) «ThermoVac». Перед началом технологического процесса устанавливается требуемая температура термостатирования тигля ( $T_0$ ) и время её достижения ( $t$ ). Задается путь для сохранения данных эксперимента в текстовый файл. Текущие показания температуры ( $T$ ) и требуемый температурно-временной профиль нагрева отображаются в виде цифровых индикаторов и диаграмм на лицевой панели прибора.

ВП «ThermoVac» реализует линейный нагрев тигля до температуры  $T_0$  с последующим термостатированием и сохранение экспериментальных данных в файл. Скорость нагрева контролируется временем достижения  $T_0$ . Для минимизации температурных выбросов реализован программный пропорционально-интегральный-дифференциальный (ПИД) регулятор.

На Рисунке 2 представлена блок-схема алгоритма работы программы. После старта программы инициализируются используемые каналы платы сбора данных, и устанавливаются параметры нагрева ( $T_0$ ,  $t$ ). После запуска ВП программа переходит в основной цикл. Сначала происходит измерение текущей температуры тигля. После чего рассчитывается коэффициента заполнения ШИМ сигнала, управляющего драйвером нагревателя, в соответствии с заданными значениями ПИД регулирования и температурно-временным профилем. Затем все данные записываются в текстовый файл, и цикл повторяется вновь. По завершению выполнения программы при нажатии клавиши «Stop» происходит закрытие сессии работы с приборами.

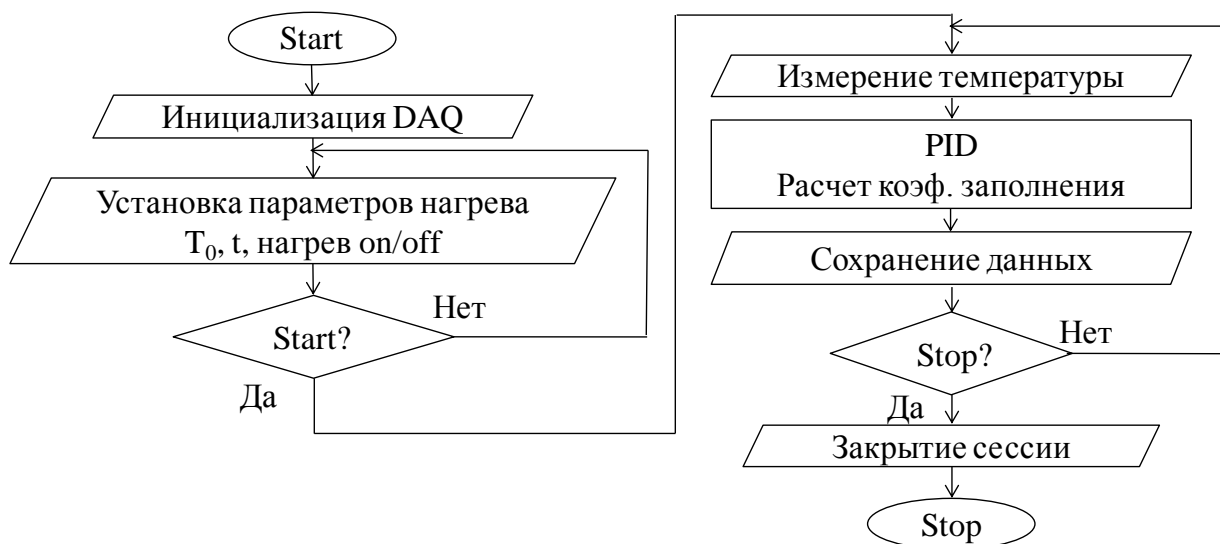


Рисунок 2 – Блок-схема алгоритма ВП «ThermoVac».

### Синтез образцов и анализ экспериментальных данных

В ходе тестирования разработанной установки на подложки наносился слой ИС имеющего известные электрофизические свойства [7]. В качестве

подложек использовались: плавленый кварц, титан (Ti) и нержавеющая сталь с покрытием из нитрида титана (TiN). Температура испаряемого вещества составляла 200 °С, скорость нагрева 0.3 °С/с. Давление остаточных газов в камере не превышало  $1.2 \cdot 10^{-3}$  мБар. После окончания процесса термовакuumного осаждения на поверхности используемых подложек регистрируются тонкие пленки желтоватого цвета. Методом конфокальной микроскопии определена толщина органического слоя равная  $200 \pm 50$  нм.

Для исследования электрофизических характеристик на поверхности пленки ИК масочным методом формировались золотые контакты диаметром 70 мкм и толщиной 100 нм [6]. Измерения проводились с помощью автоматизированной микрозондовой станции Cascade Microtech MPS150 [6-8]. На Рисунке 3а приведены схемы подключения изготовленных слоистых структур к контрольно-измерительным каналам управляемого источника питания SMU PXIe-4143. На Рисунке 3б и 3с представлены измеренные вольтамперные характеристики (ВАХ) исследуемых структур. Видно, что ВАХ образца Ti/ИК/Au симметрична относительно начала координат. Данная зависимость является типичной для омического контакта. Образец TiN/ИК/Au демонстрирует одностороннюю проводимость, что свидетельствует об образовании барьера Шоттки. Сравнивая значения работ выхода подложек  $\Phi = 4.33$  эВ (Ti) [9] и 2.92 эВ (TiN) [10] можно сделать вывод, что исследуемая пленка ИК является полупроводником р-типа.

На Рисунке 4 представлена полученная прямая ветвь ВАХ образованного диода в двойных логарифмических координатах. На зависимости можно выделить два участка с линейной (I) и квадратичной (II) зависимостью тока от напряжения.  $U_0$  – напряжение, при котором концентрация инжектированных носителей заряда становится сравнимой концентрацией собственных тепловых носителей заряда. В области квадратичной зависимости (II) ВАХ анализировалась в рамках модели инжекционных токов [11]:

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \varepsilon_0 \theta \mu \left( \frac{U^2}{L^3} \right)$$

где  $J$  – плотность тока, А/см<sup>3</sup>;  $\varepsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость;  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная;  $U$  – напряжение, В;  $L$  – размерный фактор, см<sup>3</sup>;  $\theta$  – постоянная, определяющая степень заполнения ловушек;  $\mu$  – подвижность носителей заряда, см<sup>2</sup>/(В·с).

Полученное значение  $\mu = 4.9 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/(В·с) в пленке ИК удовлетворительно согласуется с независимыми оценками  $\mu = 5.9 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/(В·с) для индоло[3,2-б]карбазола, полученных методом термовакuumного нанесения [12].

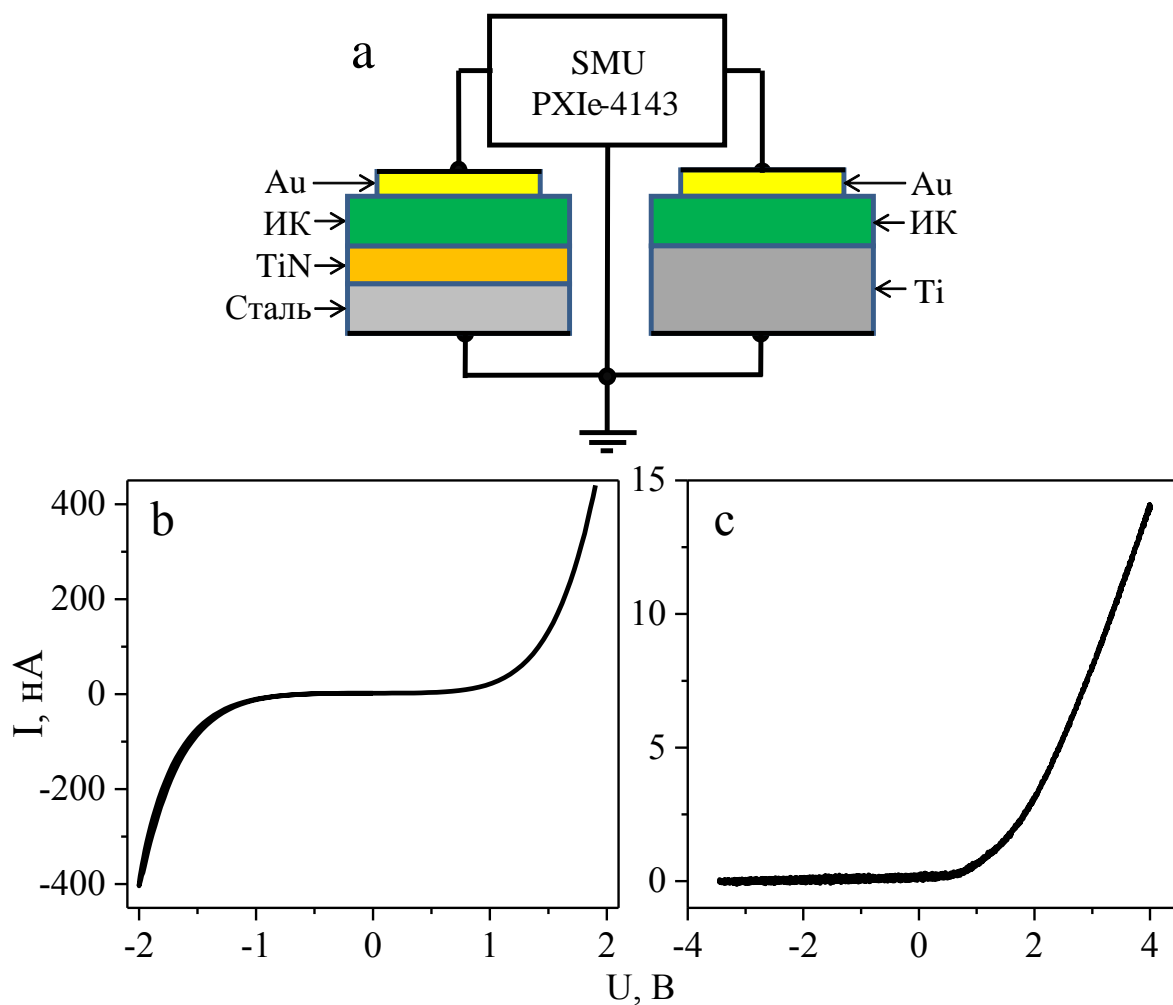


Рисунок 3 – Схема подключения структур (а). Вольтамперные характеристики для структур Ti/ИК (b) и TiN/ИК (c).

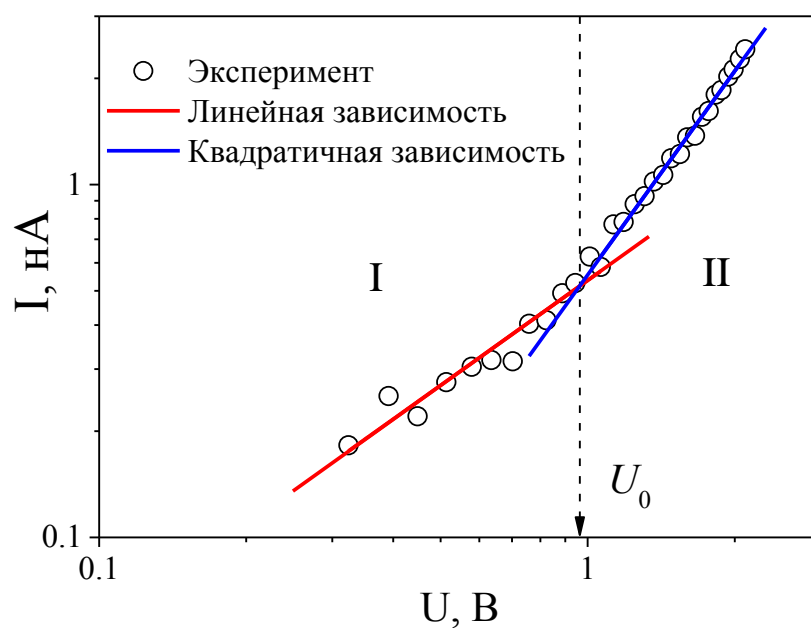


Рисунок 4 – Прямая ветвь ВАХ структуры TiN/ИК/Au в двойном логарифмическом масштабе

## **Заключение**

На базе вакуумной камеры с резистивным нагревателем и контрольно-измерительного оборудования National Instruments разработана установка термовакuumного нанесения тонких органических покрытий. С помощью виртуального прибора «ThermoVac» реализован режим линейного нагрева испаряемого вещества с фиксированной скоростью до заданной температуры термостатирования в диапазоне RT – 500 °C. В рамках тестирования установки произведено нанесение пленки 5,11-диметил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*] карбазола на различные подложки. Определен тип проводимости материала, выполнена оценка подвижность носителей заряда в слое полупроводника, а также проведена аттестация пленки ИК оптическими методами.

Таким образом, использование данной установки совместно с другим аналитическим оборудованием формирует комплекс, позволяющий производить экспрессный анализ электрофизических характеристик вновь синтезируемых органических полупроводников.

## **Благодарность**

Работа была выполнена при частичной поддержке в соответствии с Актом 211 Правительства РФ, договор № 02.A03.21.0006.

## ***Библиографический список***

1. Wang X. Flexible graphene devices related to energy conversion and storage / X. Wang, G. Shi // *Energy & Environmental Science*. – 2015. – Vol. 8, №. 3. – P. 790–823.
2. A Molecular Glass for Deep-Blue Organic Light-Emitting Diodes Comprising a 9, 9'-Spirobifluorene Core and Peripheral Carbazole Groups / S. Tang [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2007. – Vol. 17, №. 15. – P. 2869–2877.
3. Günes S. Conjugated polymer-based organic solar cells / S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci // *Chemical reviews*. – 2007. – Vol. 10, №. 4. – P. 1324–1338.
4. Reig M. Molecular order of air-stable p-type organic thin-film transistors by tuning the extension of the  $\pi$ -conjugated core: the cases of indolo [3, 2-*b*] carbazole and triindole semiconductors / M. Reig, J. Puigdollers, D. Velasco // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2015. – Vol. 3, № 3. – P. 506–513.
5. Indolo [3, 2-*b*] carbazole-based thin-film transistors with high mobility and stability / Wu Y. [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – Vol. 127, № 2. – P. 614–618.
6. Automatized complex for measuring the electrical properties of MIM structures / A. O. Gryaznov [et al.] // *International Siberian Conference on*

- Control and Communications (SIBCON–2016) : (Moscow, May 12–14 2016). – Tomsk, 2016. – P. 136–140.
7. Виртуальный прибор для измерения удельных характеристик электрического сопротивления наноструктурированных материалов 4-х зондовым методом с пространственным разрешением («VI 4Zond») : свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ № 2015662129 Рос. Федерация / Грязнов А. О., Вохминцев А. С., Вайнштейн И. А. ; правообладатель Урал. федер. ун-т им. первого Президента России Б. Н. Ельцина». – № 2015618593 ; заявл. 17.09.2015 ; зарегистрирована 17.11.2015 ; опубл. 20.12.2015.
  8. Виртуальный прибор для тестирования мемристивных структур в режиме многократного переключения («VI RW MIM»): свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ № 2016661702 Рос. Федерация / Грязнов А. О., Вохминцев А. С., Вайнштейн И. А. ; правообладатель Урал. федер. ун-т им. первого Президента России Б. Н. Ельцина». – № 2016616194 ; заявл. 15.06.2016 ; зарегистрирована 18.10.2016 ; . опубл. 20.11.2016.
  9. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 88th Ed / National Institute of Standards and Technology Former Director ; Edition David R. Lide. – [S. l.], CRC press, 2007. – 114 p.
  10. Самсонов Г. В. Нитриды / Г. В. Самсонов. – Киев : Наукова думка, 1969. – 380 с.
  11. Lampert M. A. Current Injection in Solids / M. A. Lampert, P. Mark. – New York : Academic Press, 1970. – 363 p.
  12. Photophysical properties of indolo [3, 2-b] carbazoles as a promising class of optoelectronic materials / V. M. Svetlichnyi [et al.] // Semiconductors. – 2010. – Vol. 44, № 12. – P. 1581–1587.